

## Etude de Non-Stoechiométrie dans des Molybdates Hydratés

M. J. PELTRE ET H. PEZERAT

*Laboratoire de Chimie des Solides, E.R.133 CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France*

Received August 3, 1976; in revised form June 3, 1977

Some hydrated molybdates of the magnesium and alkaline series may form a group of isomorphous compounds that sometimes depart appreciably from stoichiometry. Twenty-four compounds from a magnesium and potassium salt were prepared under varying conditions, and the mean content of the monoclinic unit cell was determined. In these compounds, when the  $a$ ,  $b$ ,  $\beta$ , and  $V$  values increase, the  $c$  and  $d_{001}$  values decrease. The charge deficit created by the cationic vacancies is compensated by an addition of protons. The main variations of the parameters are due to the unit-cell magnesium content. The molybdenum, potassium, and oxygen vacancies are in equal numbers. They have a weak influence on the parameters. They are induced by a magnesium atom placed in interstitial position. The regression equations giving the unit-cell dimensions as a function of the magnesium content are calculated. A structural explanation of this unusual nonstoichiometric phenomenon is proposed.

Le travail ci-dessous est une étude de non-stoechiométrie dans des molybdates de formule structurale stoechiométrique  $A_2M_4Mo_4O_{20}H_6$  où  $A$  est un cation alcalin ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ) et  $M$  un cation divalent de la série magnésienne (Co, Zn, Mg, Ni). Nous appelons  $\phi_x(MA)$  la phase cristallographique que les définit. La maille est monoclinique.

Ces composés peuvent présenter des lacunes pour l'ensemble des atomes présents. Leur particularité réside dans le fait que le déficit de charge positive créé par les lacunes cationiques est compensé par un apport de protons. De plus ces composés peuvent présenter de grands écarts à la stoechiométrie sans qu'il y ait changement de nature de la maille, mais seulement déformation de celle-ci en fonction du contenu.

Le principe de l'étude a été de rechercher les lois régissant les phénomènes à partir de données statistiques sur un grand nombre d'échantillons présentant le maximum d'écarts à la stoechiométrie, en l'occurrence les  $\phi_x(MgK)$ .

Dans deux études ultérieures nous publierons nos résultats concernant la localisation des hydrogènes, ceux appartenant à la structure stoechiométrique et ceux qui viennent compenser les lacunes cationiques. Les résultats obtenus nous obligeront à préciser les modèles structuraux de non-stoechiométrie ici exposés.

La structure peut être décrite (1, 2) comme un empilement alterné de deux sous-ensembles structuraux s'étendant parallèlement au plan  $(x0y)$  de la maille monoclinique (groupe spatial  $C2/m$ ). Le premier sous-ensemble que nous appellerons "octaédrique," est une couche de type brucitique qui dans la fig. 1 est schématisée par des hachures verticales. Par rapport à une couche brucitique normale celle-ci présente deux particularités, d'une part seule une rangée d'octaèdres sur deux parallèlement à  $0y$  est occupée, d'autre part les surfaces de cette couche ne sont pas planes. Elles sont formées par des faces d'octaèdres qui sont alternativement inclinées par rapport au plan  $(x0y)$ . Le deuxième sous-ensemble structural

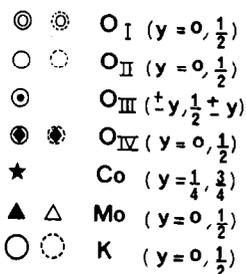
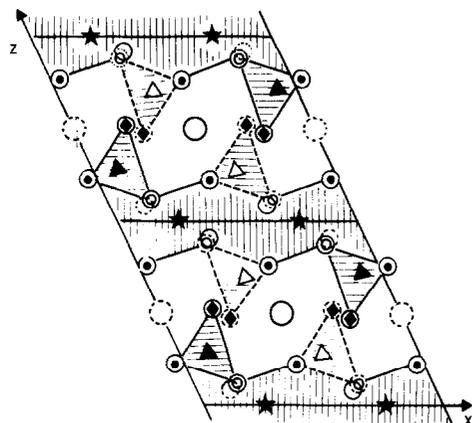


FIG. 1. Projection sur le plan (xOz) de deux mailles monocliniques du  $\phi_x(\text{Co K}) n^\circ A_2$ .

que nous appellerons "tétraédrique" est composé de deux couches de tétraèdres  $\text{MoO}_4$  légèrement imbriquées et incluant les alcalins dans le plan médian du sous-ensemble. Les tétraèdres  $\text{MoO}_4$  sont schématisés par des hachures horizontales dans la fig. 1.

La jonction des sous-ensembles se fait par mise en commun de faces de tétraèdres  $\text{MoO}_4$  et de faces d'octaèdres inoccupés. Dans la fig. 2 qui est une projection orthogonale sur le plan  $xOy$  de la couche octaédrique et d'une couche de tétraèdres on voit que les tétraèdres  $\text{MoO}_4$  sont greffés sur un octaèdre sur deux de la rangée inoccupée (faces pointillées). Ces octaèdres sont appelés  $\Omega_2$ , les octaèdres normalement occupés par les divalents étant appelés  $\Omega_1$ . Ceux de la rangée vide, situés entre les  $\Omega_2$  sont appelés  $\Omega_3$ . Pour ces derniers, quatre oxygènes sur six (fig. 2) participent à la coordination d'un atome de potassium.

Nous rappelons dans le tableau I les coordonnées des atomes d'un  $\phi_x(\text{CoK})$  de

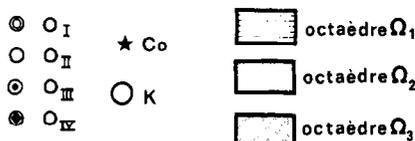
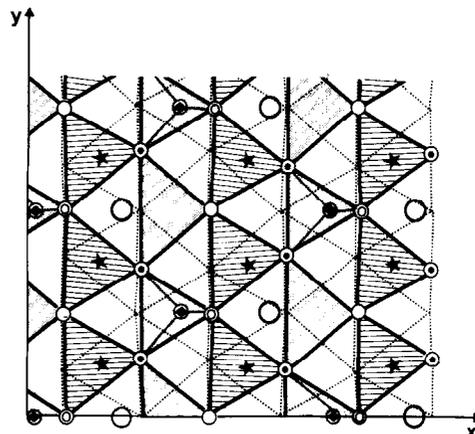


FIG. 2. Projection orthogonale, sur le plan (xOy) d'une couche octaédrique et des tétraèdres  $\text{MoO}_4$  ainsi que des atomes de potassium situés au-dessus de cette couche. Seuls sont représentés les oxygènes des tétraèdres et ceux de la face supérieure de la couche octaédrique.

formule approchée  $\text{H}_{7.6} \text{K}_{1.8} \text{Co}_{3.7} \text{Mo}_{3.8} \text{O}_{19.1}$  (I).

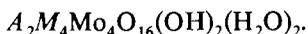
La structure est relativement lâche et déformable. Cependant elle ne présente aucune cavité susceptible d'accueillir des oxygènes supplémentaires par rapport à ceux du squelette (tableau I). Les hydrogènes sont donc fixés sur les oxygènes, les transformant en groupes (OH) ou ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Nous verrons dans nos études à paraître ultérieurement que

TABLEAU I

COORDONNÉES DES ATOMES DANS  $\phi_x(\text{CoK}) n^\circ A_2$  (I)

Positions			
4 Mo	(x 0 z)	x = 0.080	z = 0.279
4 Co	( $\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0$ )		
2 K	( $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ )		
4 O <sub>I</sub>	(x 0 z)	x = 0.182	z = 0.132
4 O <sub>II</sub>	(x 0 z)	x = 0.348	z = -0.088
8 O <sub>III</sub>	(x y z)	x = 0.464 y = 0.287	z = 0.229
4 O <sub>IV</sub>	(x 0 z)	x = 0.217	z = 0.521

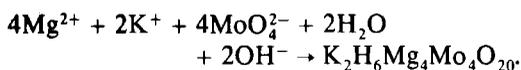
la formule d'un composé stoechiométrique peut être écrite sous la forme suivante:



### I. Données expérimentales

Les composés  $\varphi_x(\text{Mg K})$  tout comme leurs composés isomorphes peuvent être préparés en milieu aqueux à partir d'un molybdate d'alcalin et d'un sel soluble du cation divalent.

Pour les  $\varphi_x(\text{Mg K})$  l'équation de réaction est alors:



#### (A) Milieu réactionnel

Il est défini par un certain nombre de variables, en particulier les concentrations en molybdène et en magnésium, la concentration de la potasse en excès  $[\alpha]$  et le pH.

En cours de réaction, le pH diminue très notablement, ce qui nous a amenés parfois à travailler en milieu tamponné Tris-HCl (Tris-hydroxyméthylaminométhane) en solution molaire.

Le  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  est fraîchement préparé par action de potasse 2 N sur  $\text{MoO}_3$ . La potasse peut être introduite en quantité stoechiométrique ou avec un léger excès. Le magnésium est introduit sous forme d'une solution 4 N de  $\text{MgCl}_2$ . Les réactifs sont mélangés à température ambiante et introduits dans un flacon en polyéthylène ou en pyrex. Celui-ci est plongé dans un bain thermostaté à 95–100°C. Quelques préparations ont été faites sur une plaque chauffante. Le volume total du milieu réactionnel restait inchangé (en général 600 ml), le montage étant à reflux. Les

montées en température ont été faites à la même vitesse, les durées de chauffage pouvant varier de 1 heure à 18 jours.

La récupération des produits se fait par filtration à chaud sur büchner avec lavage rapide à l'eau froide, séchage et conservation sous vide  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Un lavage (ou traitement) à l'eau chaude trop prolongé aurait pour effet d'hydrolyser les composés présentant les plus grands écarts à la stoechiométrie en magnésium.

#### (B) Identification et sélection

Afin de mener à bien notre étude statistique, 24 échantillons  $\varphi_x(\text{MgK})$  ont été retenus au sein d'un ensemble de 330 préparations. La sélection est faite après examen des échantillons en microscopie optique et en diffraction des rayons X. Les échantillons ne doivent présenter aucune trace de phases parasites supplémentaires et avoir un seul ensemble de paramètres cristallins.

Pour les produits retenus, au départ, sans rien connaître des contenus, nous avons fait une première classification d'après les diagrammes de poudre. Nous avons ainsi défini des composés de type A, B, C, D, et E. Dans la fig. 3 nous donnons les diagrammes de deux échantillons A et C. L'étude du contenu nous montrera que les produits de type A et E sont respectivement les plus proches et les plus éloignés de la stoechiométrie en magnésium.

Nous avons vérifié en RPE qu'il n'y avait pas de  $\text{Mo}^{5+}$  dans les composés obtenus.

#### (C) Conditions de formation des diverses phases

La variable la plus importante est le pH. Si celui-ci est au départ supérieur à 10.6 on

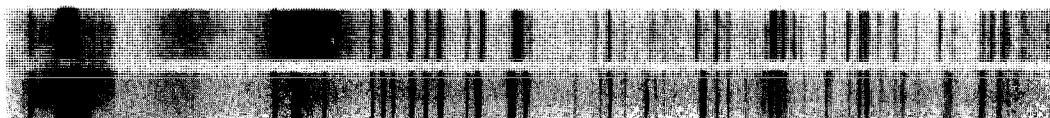


FIG. 3. Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre pour deux composés  $\varphi_x(\text{Mg K})$  de type A et C. Le premier échantillon est le n° 219, il est situé en haut, et le second est le n° 282. Pour chacun de ces échantillons les valeurs des paramètres cristallins sont données dans le tableau III.

précipite de la brucite. S'il est inférieur à 6.5 on précipite diverses phases riches en molybdène. Entre ces limites on peut précipiter des composés  $\varphi_x$ , ceux de type A précipitant dans la zone des pH élevés et ceux de type D dans la zone des pH plus faibles.

Par ailleurs dans ce même créneau de pH, on aura des phases parasites amorphes dans le haut du domaine de pH et le molybdate double hydraté de magnésium et potassium vers les bas pH.

La concentration en magnésium joue également un rôle important. A pH constant, pour les fortes teneurs en magnésium on favorise la formation de brucite, de phase amorphe et de  $\varphi_x$  de type A. En utilisant de faibles teneurs en magnésium on favorise la formation de molybdate double et de  $\varphi_x$  de type C, D, et E. Si par contre le pH n'est pas maintenu constant l'augmentation de la concentration en magnésium provoque une diminution du pH et favorise la formation de composés lacunaires en magnésium (type C, D, ou E).

En général on observe que la germination des  $\varphi_x$  de type A va de pair avec la précipitation d'une phase amorphe contenant probablement des feuillettes de type brucitique avec empilement turbostratique. En fonction du temps on voit ensuite décroître cette phase au profit des cristaux de  $\varphi_x$  de type A dont la croissance est très lente.

On observe par ailleurs que la formation des  $\varphi_x$  de type C, D, ou E se fait après un temps de germination relativement long (parfois plus d'une heure) mais avec une vitesse de croissance rapide. Souvent ce type de  $\varphi_x$  se forme aux dépens d'un molybdate double qui précipite au départ.

Si l'on n'est pas en milieu tamponné, la formation du  $\varphi_x$  se traduit toujours par un abaissement de pH. Si le pH de départ est suffisamment élevé ou suffisamment faible on obtient un seul type de  $\varphi_x$ . Par contre si—au départ—on est dans une zone moyenne de pH, la précipitation du  $\varphi_x$  se fait par étapes successives, probablement au fur et à mesure

de la redissolution de molybdate double. A chaque étape le pH est différent et le  $\varphi_x$  précipite avec un nouveau jeu de paramètres. Compte tenu que le pH décroît au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, les produits formés sont de plus en plus lacunaires en magnésium. Ils peuvent précipiter en deux, trois ou une multitude d'étapes. Dans ce dernier cas il y a une variation continue de paramètres entre deux limites. En raison du mode de variation des paramètres cristallins, certaines réflexions sont très sensibles à ce caractère polyphasique (en particulier la (31 $\bar{1}$ )) et d'autres très peu (en particulier la (021)).

Ce phénomène de formation de  $\varphi_x$  polyphasiques dans le domaine des composés de type B et C nous a beaucoup gênés et nous a obligés à stabiliser le pH par utilisation de milieux tamponnés afin d'obtenir des échantillons présentant un seul jeu de paramètres.

Les rendements des réactions sont extrêmement variables. Ils dépendent de tout un ensemble de facteurs, les concentrations de chacun des réactifs, les temps de cuisson, la formation de phases parasites, etc.

#### (D) Produits retenus

Dans le tableau II nous donnons la liste des 24 composés retenus avec l'essentiel des données concernant leurs conditions de préparation. Le classement des 24 composés a été fait en fonction des valeurs croissantes du paramètre  $a$ .

Treize des composés ont été préparés en milieu tamponné. On constate dans ce groupe une légère diminution du pH (de l'ordre de 0.2 unité) au cours de la préparation, la concentration choisie étant à la limite de la capacité du pouvoir tampon, sans que cela entraîne de conséquences quant à l'homogénéité du  $\varphi_x$ .

Par contre dans les préparations non tamponnées la diminution de pH est de 2.5 à 3 unités.

TABLEAU II  
CONDITIONS DE PRÉPARATION POUR LES 24 ÉCHANTILLONS  $\phi_x(\text{Mg K})$  RETENUS<sup>a</sup>

n°	$V_{(ml)}$	$[\text{MoO}_4^{2-}]$	$[\text{Mg}^{2+}]$	$\alpha$	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	$t$	Type de $\phi_x$	Tampon
219	700	0.50	0.10	0.06	10.2	7.3	18 j	A	
207	600	0.50	0.10	0.02	10.2	7.2	43 h	A	
260	500	0.64	0.20	0.06	10.2	7.5	30 h	A	
243	600	0.64	0.20	0.06	9.9	7.2	52 h	A	
208	600	0.30	0.50	0.06	9.6	6.35	68 h	A	
311	800	0.36	1.50	0	8.5	8.3	29 h	A	(+)
290	600	0.50	0.30	0.02	9.7	8.6	20 h	A	(+)
316	600	0.36	0.50	0	8.5	8.3	10 j	A	(+)
293	600	0.36	1.00	0	8.5	8.15	8 j	A	(+)
195	600	0.64	0.30	0.06	9.85	7.05	15 h	A	
327	800	0.50	1.50	0	8.5	8.2	7 j	A	(+)
288	600	0.50	0.30	0.02	8.9	8.55	25 h	A	(+)
302	800	0.50	0.64	0	8.5	8.4	5 j	A	(+)
281	600	0.50	0.30	0.02	8.75	8.75	22 h	A	(+)
188	400	0.50	0.30	0.06	9.85	6.8	21 h	A	
295	600	0.64	1.00	0	8.5	8.3	4 j	A	(+)
294	600	0.50	1.00	0	8.5	8.3	4 j	A	(+)
202	400	0.50	0.30	0.06	9.9	6.85	15 h	A	
286	600	0.50	0.30	0.02	8.5	8.3	63 h	B	(+)
285	600	0.50	0.30	0.02	8.4	8.1	3 j	B-C	(+)
282	600	0.50	0.30	0.02	7.9	7.9	18 h	C	(+)
228	400	0.50	0.90	0.02	9.2	6.5	2 h 30	C-D	
93	250	0.51	0.50	0.02	7.5	6.5	4 h 30	D	
119	250	0.80	1.00	0.05	7.5	6.0	24 h	E	

<sup>a</sup>  $V$  est le volume du milieu réactionnel.  $[\text{MoO}_4^{2-}]$ ,  $[\text{Mg}^{2+}]$ ,  $[\alpha]$  sont les concentrations molaires du  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ , et de la potasse en excès; pH<sub>i</sub> et pH<sub>f</sub> sont les valeurs du pH en début et fin de réaction, et  $t$  la durée de la réaction exprimée en heures (h) ou en jours (j). Les échantillons (+) ont été préparés en milieu tampon.

### (E) Contenu des mailles

La détermination du contenu moyen des mailles implique la connaissance du volume de la maille, de la densité et de l'analyse chimique précise de chaque échantillon.

Les paramètres cristallins ont été déterminés à partir de diagrammes de poudre avec un rayonnement monochromatique focalisé ( $\lambda_{\text{K}\alpha}$  du cobalt ou du chrome) et avec incorporation d'un étalon interne. L'affinement a été conduit en ordinateur et les valeurs obtenues pour  $b$  sont données au 1/1000 d'Å, alors que pour  $a$  et  $c$  elles sont données avec une précision de 2/1000 d'Å.

Les mesures de densité ont été effectuées par la méthode pycnométrique avec utilisation du xylène comme liquide d'immersion, remplissage sous vide, correction de poussée de

l'air en fonction de la température et de la pression et tests systématiques de validité sur des produits de densité voisine connue. Le calcul d'erreur conduisait à utiliser environ 2g d'échantillon pour une erreur absolue de l'ordre de 0.002 sur les densités. Celles-ci varient de 3.226 à 3.331.

Le taux d'hydrogène était déterminé par mesure des pertes en eau en analyse thermogravimétrique sous argon. Le potassium a été déterminé par spectrométrie d'émission de flamme. Les solutions étalons contenaient également du magnésium avec des concentrations voisines de celles des solutions à doser (analyses faites au laboratoire de l'O.R.S.T.O.M. de Bondy). Les analyses du magnésium et du molybdène nous ont été fournies par le laboratoire du CNRS de Thiais,

TABLEAU III

PARAMÈTRES CRISTALLINS ET CONTENU DES MAILLES ÉLÉMENTAIRES DES 24 COMPOSÉS  $\varphi_x(\text{Mg K})$  RETENUS<sup>a</sup>

n°	Dimensions de maille					Contenu de la maille					
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\beta$	$d_{001}$	<i>V</i>	Mo	Mg	K	H	O
219	9.515	6.457	7.882	115.40	7.120	437.5	3.83	3.89	1.82	7.17	19.87
207	9.523	6.461	7.881	115.44	7.117	437.9	3.91	3.85	1.93	6.80	19.94
260	9.536	6.462	7.877	115.51	7.109	438.1	3.92	3.88	1.91	6.62	19.91
243	9.537	6.464	7.876	115.52	7.108	438.2	3.88	3.83	1.89	7.07	19.94
208	9.546	6.465	7.876	115.64	7.101	438.2	3.95	3.77	1.96	6.73	19.96
311	9.551	6.457	7.876	115.64	7.101	437.9	3.71	4.00	1.76	7.51	19.76
290	9.552	6.466	7.866	115.63	7.092	438.0	3.96	3.71	1.95	6.86	19.99
316	9.553	6.464	7.868	115.67	7.096	437.9	3.93	3.76	1.94	6.87	19.95
293	9.555	6.461	7.877	115.64	7.101	438.4	3.89	3.79	1.92	6.96	19.90
195	9.560	6.466	7.865	115.68	7.095	438.6	3.97	3.80	1.98	6.52	19.96
327	9.562	6.460	7.874	115.68	7.096	438.3	3.83	3.72	1.80	7.41	19.81
288	9.566	6.466	7.866	115.75	7.085	438.2	3.93	3.88	1.94	6.69	19.98
302	9.567	6.468	7.867	115.73	7.087	438.5	3.96	3.73	1.96	6.80	19.97
281	9.570	6.468	7.865	115.79	7.081	438.3	3.96	3.70	1.97	6.71	19.92
188	9.571	6.469	7.871	115.76	7.089	438.9	3.94	3.79	1.94	6.80	19.98
295	9.571	6.466	7.865	115.79	7.082	438.2	3.89	3.76	1.86	7.05	19.89
294	9.573	6.465	7.870	115.77	7.087	438.6	3.89	3.67	1.89	7.21	19.89
202	9.582	6.471	7.865	115.82	7.080	439.0	3.98	3.70	2.00	6.73	20.00
286	9.590	6.470	7.860	115.92	7.069	438.6	3.99	3.61	2.01	6.76	19.96
285	9.613	6.473	7.858	116.04	7.060	439.3	3.98	3.59	2.00	6.84	19.95
282	9.636	6.477	7.846	116.17	7.042	439.5	3.99	3.54	2.00	6.98	20.00
228	9.671	6.475	7.851	116.40	7.032	440.4	3.93	3.40	1.96	7.48	19.91
93	9.714	6.482	7.834	116.63	7.003	441.0	3.98	3.25	1.98	7.59	19.98
119	9.739	6.484	7.831	116.77	6.992	441.5	4.00	3.11	1.99	7.77	19.99

<sup>a</sup> *a*, *b*, *c*, et  $d_{001}$  sont en Å,  $\beta$  en degré et *V* en Å<sup>3</sup>.

le premier élément étant dosé par spectrométrie d'absorption atomique, et le second par colorimétrie spectrophotométrique. D'autres tentatives de dosage du molybdène par spectrométrie d'absorption atomique et par méthode polarographique ne nous ont pas donné de valeurs cohérentes avec les autres données.

L'ensemble de ces données nous conduit aux valeurs du contenu moyen des mailles relevées dans le tableau III aux côtés des valeurs des paramètres de la maille.

La précision calculée est de 1% pour les contenus en molybdène, magnésium et potassium; 1.5% pour celui en hydrogène, d'où les erreurs absolues suivantes pour les

nombre d'atomes par maille

$$\Delta\text{Mo} = \pm 0.04,$$

$$\Delta\text{Mg} = \pm 0.04,$$

$$\Delta\text{K} = \pm 0.02,$$

$$\Delta\text{H} = \pm 0.10.$$

La détermination du contenu en oxygène s'effectuant à partir des données obtenues pour tous les autres éléments présents dans la maille, il y a accumulation des erreurs à ce niveau d'où une précision moins bonne.

## II. Interprétation des résultats

L'examen du tableau III nous permettra d'établir un certain nombre de relations, mais

dès maintenant nous pouvons avancer quelques remarques et conclusions préliminaires.

(A) *Premières remarques sur les valeurs des paramètres et des contenus des mailles*

(a) *Sens et amplitude de variation des paramètres cristallins.* Dans la fig. 4 on constate que, lorsque les valeurs de  $a$ ,  $b$ ,  $\beta$  et  $V$  varient dans un sens, celles de  $c$  et  $d_{001}$  varient en sens inverse. D'autre part  $a$  et  $d_{001}$  sont les deux dimensions qui varient le plus,  $b$  variant peu, aussi est-il normal que l'amplitude de variation du volume soit faible puisque  $a$  et  $d_{001}$  varient en sens inverse. Les écarts à la stoechiométrie provoquent donc plus une déformation qu'un changement du volume de maille.

(b) *Rôle prédominant des lacunes en magnésium.* Alors que près de la moitié des échantillons sélectionnés sont proches de la stoechiométrie en molybdène, potassium et oxygène, seul un échantillon atteint 4 atomes de magnésium par maille et l'écart à la stoechiométrie peut atteindre un atome de magnésium sur quatre.

Pour les  $\varphi_x$  de type A l'amplitude de variation du magnésium est de l'ordre de 0.30–0.35, les lacunes en molybdène et potassium étant presque partout présentes et allant jusqu'à 0.3 par maille. Pour les  $\varphi_x$  de type B, C, D et E il n'y a pas de lacunes en molybdène et potassium et les écarts à la stoechiométrie en magnésium au sein du groupe sont de l'ordre de 0.5 à 0.6 atomes.

Il apparaît donc que les déformations de la maille (importantes dans le domaine B, C, D, E) sont avant tout conditionnées par le contenu en magnésium.

(c) *Relation entre les lacunes en molybdène, potassium et oxygène.* Dans les figs. 5 et 6 nous avons porté pour chaque échantillon les valeurs des lacunes de potassium et celles d'oxygène en fonction des lacunes de molybdène.

On peut considérer, aux erreurs expérimentales près (notables pour les valeurs du contenu en oxygène) que dans les deux cas les points se regroupent autour d'une droite à 45°, ce qui signifie que le nombre de lacunes en chacun de ces trois éléments est le même.

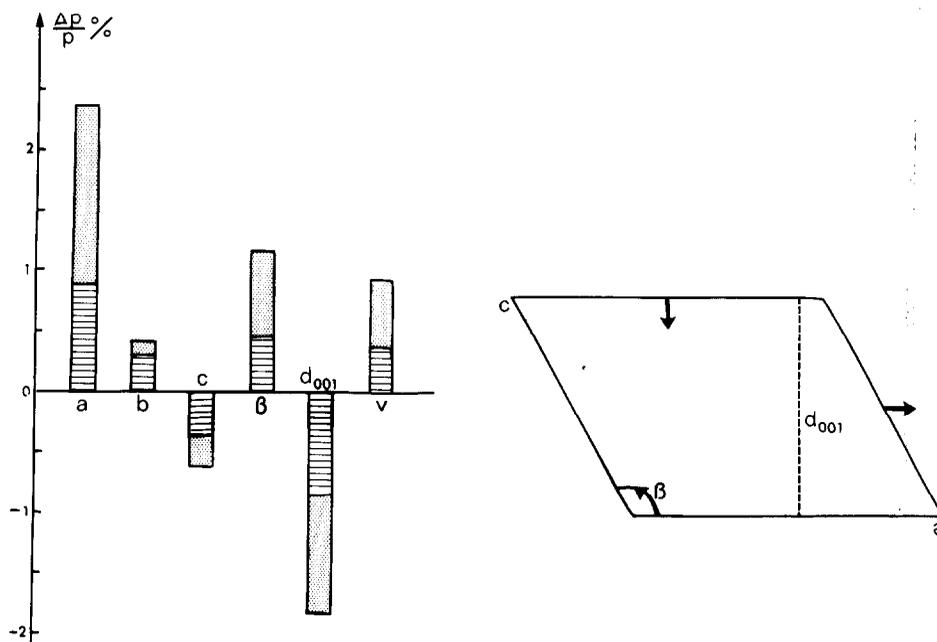


Fig. 4. Amplitudes et sens de variation des paramètres cristallins pour les 24 échantillons  $\varphi_x(\text{Mg K})$  retenus. Les parties hachurées sont relatives aux préparations faites en milieu tamponné.

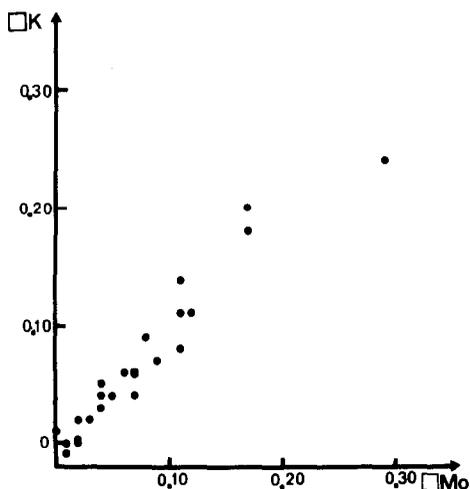


FIG. 5. Nombre de lacunes de potassium rapporté au nombre de lacunes de molybdène pour chacun des 24 échantillons  $\varphi_x$ (Mg K) retenus.

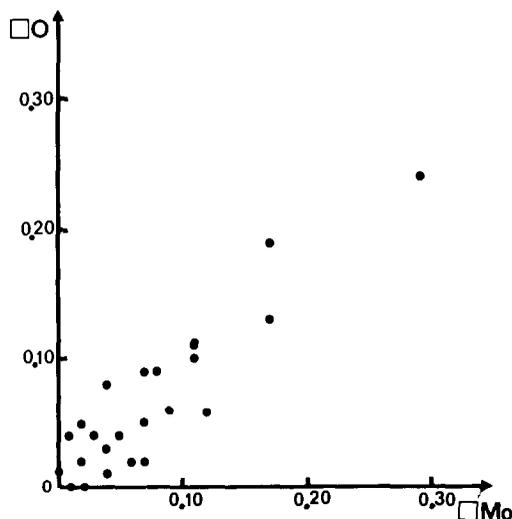


FIG. 6. Nombre de lacunes d'oxygène rapporté au nombre de lacunes de molybdène pour les 24 échantillons  $\varphi_x$ (Mg K).

On peut donc écrire:

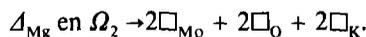
$$\square_{\text{Mo}} = \square_{\text{K}} = \square_{\text{O}}$$

Compte tenu de la structure il apparaît que l'explication la plus plausible pour les lacunes de molybdène est l'occupation d'un octaèdre  $\Omega_2$  (voir Figs. 1 et 2) par un magnésium interstitiel. L'application de la troisième règle de Pauling interdit à tout octaèdre occupé par

un cation le partage de deux de ses faces avec des tétraèdres  $\text{MoO}_4$ . L'existence d'un atome de magnésium en position interstitielle est d'autant plus concevable que l'existence des lacunes (Mo, O, K) se produit pour les taux de magnésium par maille les plus élevés.

Par ailleurs la structure fait apparaître (fig. 1) que toute lacune en molybdène entraîne une lacune en oxygène, de type  $\text{O}_{\text{IV}}$  (tableau I et Fig. 1). En effet cet oxygène (sommet du tétraèdre  $\text{MoO}_4$  non partagé avec la couche octaédrique) est prioritairement coordonné au molybdène. Par ailleurs cet oxygène entre dans la sphère de coordination du potassium, aussi, lors de la croissance du cristal, l'absence du tétraèdre  $\text{MoO}_4$  va—à son tour—empêcher la stabilisation du potassium dans une sphère de coordination incomplète.

On aboutit alors à un processus d'exclusion en chaîne dû à la présence d'un atome de magnésium interstitiel.



(B) Relations entre mode de préparation et contenu.

Nous avons vu ci-dessus que l'augmentation du pH initial (lors du mélange des réactifs) favorisait la formation de  $\varphi_x$  de type A. On tendait vers le même résultat—à pH constant—en augmentant la concentration en magnésium. Le tableau III nous montre maintenant que l'évolution des paramètres correspondait à une évolution vers un contenu croissant en magnésium, et décroissant en molybdène, oxygène et potassium.

Nous retrouvons ces résultats dans la fig. 7 qui illustre pour cinq préparations, l'influence du pH sur le contenu de la maille. Il s'agit des composés nos 288–281–286–285–282, tous préparés en milieu tamponné de pH 7.9 à 8.9 et avec des concentrations de 0.3 et 0.5 M pour  $\text{MgCl}_2$  et  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ . Aux environs du pH 8.55 s'amorcent les lacunes (Mo, O, K). A ce seuil correspond un contenu en magnésium d'environ 3.6 atomes par maille.

De même, pour les préparations 286–294–327 correspondant à une même concentration

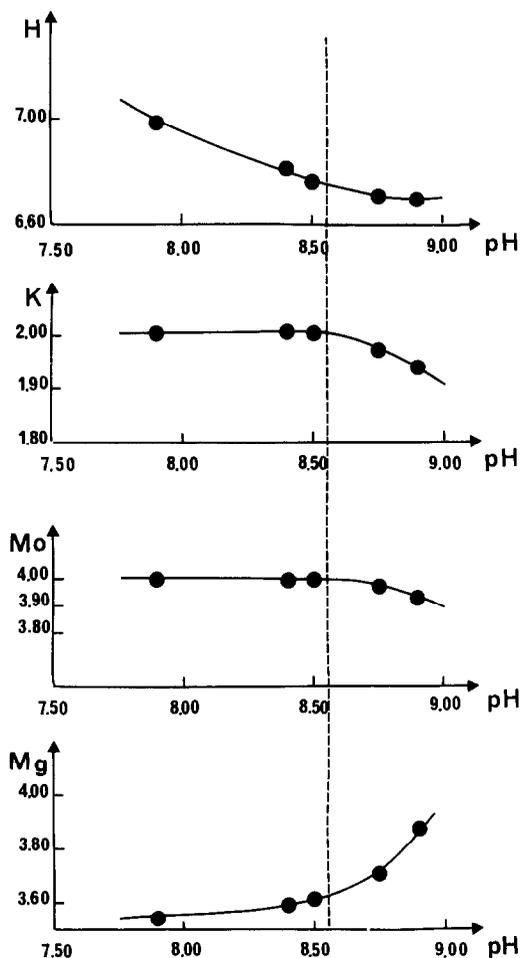


FIG. 7. Contenu des mailles en magnésium, molybdène, potassium et hydrogène en fonction du pH de préparation, toutes autres conditions égales.

en molybdène (0.5 M), à un même pH de 8.5, et à des concentrations en magnésium passant de 0.3 à 1 M puis 1.5 M, on observe une croissance du nombre d'atomes de magnésium par maille qui passe de 3.61 à 3.67 puis 3.72 et une décroissance du nombre d'atomes de molybdène, oxygène et potassium par maille (Mo passant de 3.99 à 3.89 puis 3.83).

Les résultats ci-dessus s'expliquent facilement si l'on admet que la construction de l'édifice cristallin des  $\varphi_x$  commence par la formation des couches brucitiques incomplètes. Plus le pH est élevé, ou plus (à pH donné) la concentration en magnésium augmente dans le milieu réactionnel, plus le

nombre d'atomes de magnésium en couche octaédrique sera élevé.

### (C) Corrélations entre paramètres et contenu des mailles

Pour les 24 échantillons nous avons porté les valeurs des dimensions de la maille ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$ ,  $d_{001}$ , et  $V$ ) en fonction du nombre d'atomes de magnésium, molybdène et potassium par maille. Nous ne donnerons que les figures les plus significatives et nous allons voir successivement les effets des lacunes en (Mo, O, K), puis ceux des lacunes en magnésium sur les dimensions de la maille.

Compte tenu des relations existant entre les lacunes de molybdène, potassium et oxygène, il suffit de rechercher s'il existe une influence du contenu en molybdène sur les dimensions de maille. De l'examen des variations de toutes les dimensions de maille retenues, il ressort que seul le paramètre  $b$  (fig. 8) permet de juger d'une influence des lacunes (Mo, O, K). Si l'on excepte les échantillons où les contenus en Mo sont très voisins de la stoechiométrie, la distribution des valeurs expérimentales indique

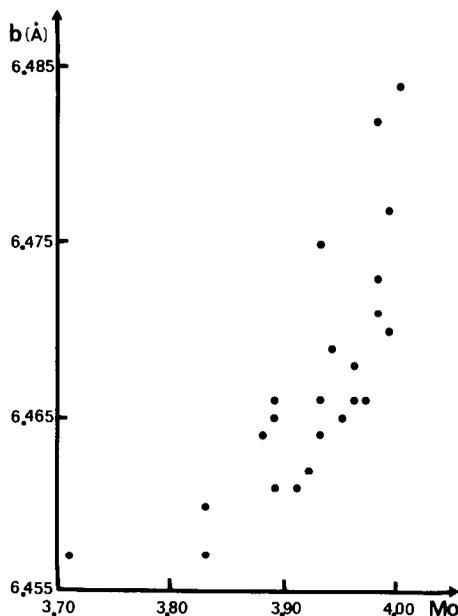


FIG. 8. Valeurs du paramètre  $b$  en fonction du contenu de la maille en molybdène pour les 24 échantillons  $\varphi_x$  (Mg K).

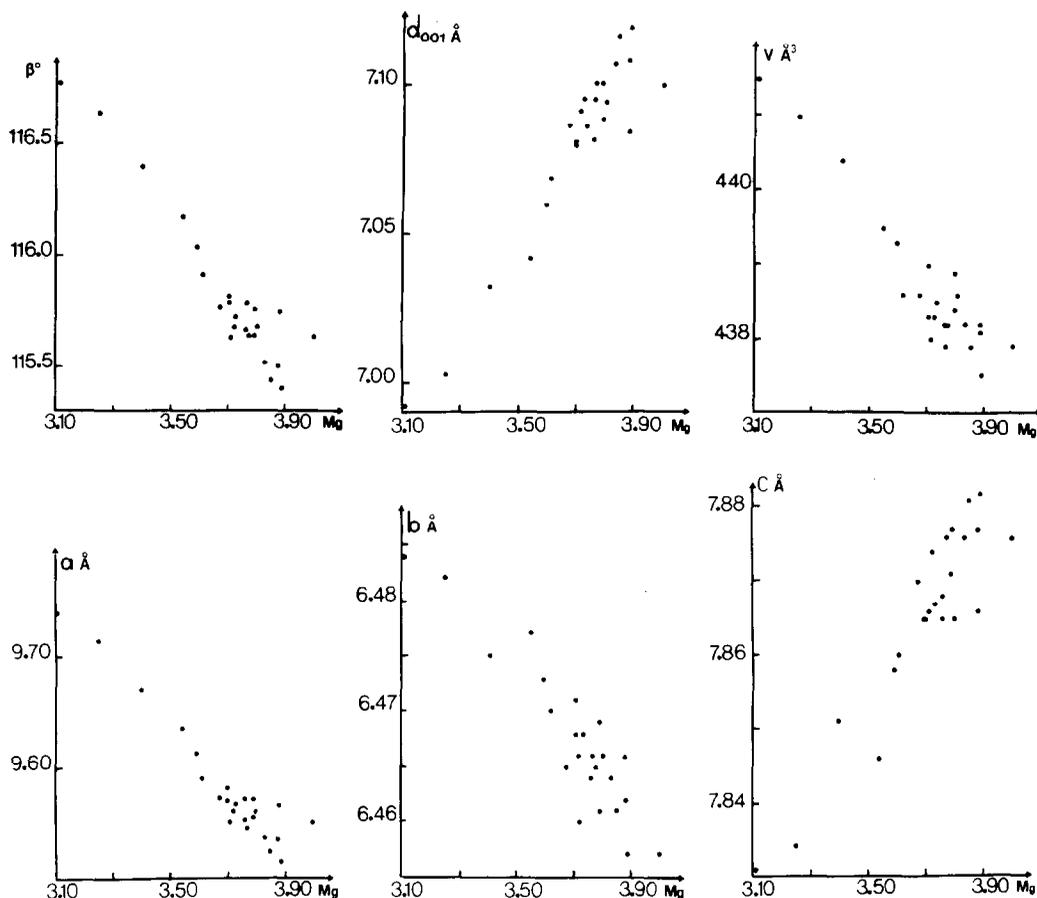


FIG. 9. Distribution des valeurs expérimentales des dimensions  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$ ,  $d_{001}$  et  $V$  de la maille en fonction de son contenu en magnésium.

que, lorsque le contenu en Mo augmente, la valeur de  $b$  augmente.

L'examen des figures de même type, non reproduites dans cet article, relatives à  $a$ ,  $c$ ,  $\beta$ ,  $V$ , et  $d_{001}$  en fonction du contenu en Mo, révèle (en dehors des zones où le contenu en Mo est voisin de la stoechiométrie) une grande dispersion des points expérimentaux permettant tout au plus de déduire des tendances faibles à la croissance de  $a$ ,  $\beta$ , et  $V$  et à la décroissance de  $c$  en fonction du contenu en molybdène.

Par contre le taux de lacunes en magnésium influence de façon très directe l'ensemble des dimensions de la maille. Nous donnons dans la fig. 9 la distribution des valeurs expérimentales de  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$ ,  $d_{001}$ , et  $V$  en fonction du contenu de la maille en magnésium.

Le paramètre  $a$  varie linéairement en fonction du contenu en magnésium. Il diminue quand ce contenu augmente. Le paramètre  $b$  varie dans le même sens mais on a ici deux domaines de variation, l'un (pour un contenu en magnésium inférieur à 3.6–3.7 par maille) où seule joue l'influence du magnésium, l'autre (pour les contenus plus élevés en divalent) où s'ajoute l'effet dû aux lacunes (Mo, O, K).

Les valeurs de  $\beta$  et de  $V$  varient dans le même sens que celles de  $a$  et  $b$  en fonction du contenu en magnésium. On note—comme pour  $b$ —une variation en deux domaines, les points se répartissant sur deux droites de pente différente, mais l'écart de pente est peu marqué, ce qui rend compte de la faible influence des lacunes (Mo, O, K).

Les valeurs prises par  $c$  et  $d_{001}$  montrent que ces dimensions augmentent de façon très significative en même temps que le contenu en magnésium. Pour  $d_{001}$  la loi de variation est quasi linéaire puisqu'il n'y a pas d'effet visible des lacunes en (Mo, O, K).

Ainsi la fig. 9 fait apparaître une relation quasi linéaire entre le contenu en magnésium et les dimensions de la maille. Il est donc possible d'écrire les équations de régression des paramètres en fonction des seules lacunes en magnésium.

Nous avons donc calculé pour les 24 échantillons, les coefficients des équations du type:

$$P_i = P_L + \lambda_i \square \text{Mg.}$$

$P_i$  est une des dimensions de la maille ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$ ,  $d_{001}$ , ou  $V$ ),  $P_L$  sa valeur limite, lorsqu'il y a quatre atomes de magnésium par maille.

Pour juger de la validité de cette mise en équation, nous avons calculé l'écart type, le coefficient linéaire de corrélation multiple  $R$ , et le rapport  $T = \lambda_i / \text{écart type}$ . Les résultats sont donnés dans le tableau IV. Nous avons obtenu des valeurs de  $R$  proches de 1 et de  $T$  toujours supérieures à 10. On peut considérer que, selon les critères habituels en ce domaine, de telles équations de régression permettent une assez bonne approche des variations de paramètres en fonction du contenu en magnésium. C'est évidemment pour  $b$ ,  $c$ , et  $V$ , c'est-à-dire là où l'influence des lacunes (Mo, O, K) est la plus sensible que la valeur de  $T$  est la plus

faible. Nous trouvons une confirmation de ce résultat dans le tracé des courbes d'erreurs (courbes non reproduites). En effet l'échantillon le plus lacunaire en (Mo, O, K), soit le n°311 dans le tableau III, présente l'écart le plus grand entre les valeurs des paramètres calculées et observées.

Nous avons essayé d'écrire les équations de régression en fonction de l'ensemble des lacunes cationiques, mais cela s'est révélé impossible, d'une part parce que les lacunes en molybdène et potassium sont quasiment sans influence cohérente sur les paramètres, sauf sur  $b$  et d'autre part parce qu'elles ne jouent de rôle qu'à partir d'un certain taux de lacunes en magnésium, c'est-à-dire que nous n'avons pas alors de variables linéairement indépendantes.

Les coefficients  $\lambda_i$  de ces équations rendent compte par leur signe et leur valeur (comparée à celle de  $P_L$ ) de la direction et de l'ampleur des variations des dimensions de maille pour un taux unitaire de lacunes de magnésium par maille. Remarquons que ces équations ne traduisent qu'imparfaitement la réalité, en particulier lorsque les taux de lacunes en (Mo, O, K) sont importants.

### III. Hypothèse sur l'origine de la non-stoechiométrie

Nous avons vu dans l'introduction que la formation d'un composé de type  $\varphi_x$  résulte du greffage d'un sous-ensemble "tétraédrique" sur une couche octaédrique. Ceci implique la con-

TABLEAU IV

EQUATIONS DE RÉGRESSION DONNANT LES DIMENSIONS (EN Å, DEGRÉ ET Å<sup>3</sup>) DE LA MAILLE DES  $\varphi_x$ (Mg K) EN FONCTION DU NOMBRE DE LACUNES EN MAGNÉSIMUM DANS LA MAILLE ÉLÉMENTAIRE (24 ÉCHANTILLONS)

Équations de régression	Écart type	$R$	$T$
$a = 9.502 + 0.262 \square \text{Mg}$	0.018	0.95	14.2
$b = 6.458 + 0.031 \square \text{Mg}$	0.003	0.91	10.3
$c = 7.884 - 0.060 \square \text{Mg}$	0.006	0.92	-11.1
$\beta = 115.334 + 1.621 \square \text{Mg}$	0.119	0.95	13.6
$d_{001} = 7.127 - 0.153 \square \text{Mg}$	0.011	0.95	-13.8
$V = 437.321 + 4.579 \square \text{Mg}$	0.371	0.94	12.4

cordance des paramètres  $a$  et  $b$  propres à chacun des deux sous-ensembles.

On constate tout d'abord:

— que dans la direction  $Ox$  la structure est aisément déformable, la diminution du paramètre  $a$  allant de pair avec l'augmentation du paramètre  $c$  lors du phénomène de "pliage" de la couche octaédrique (cf. fig. 1).

— que dans la direction  $Oy$  (parallèle aux colonnes d'octaèdres pleins et à des arêtes des polyèdres de coordination du molybdène et du potassium), les variations de paramètres sont très faibles. Ceci montre qu'il existe des contraintes beaucoup plus importantes dans cette direction.

En conséquence on peut dire que lors de la genèse de  $\varphi_x$ , le greffage des deux sous-ensembles est conditionné essentiellement par la valeur du paramètre propre à chacun d'eux dans la direction  $Oy$ .

Voyons donc comment varie le paramètre  $b$  en fonction de la nature des deux sous-ensembles. Nous donnons dans le tableau V les valeurs des paramètres  $b$  des hydroxydes  $\text{Co}(\text{OH})_2$  et  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et d'un certain nombre des composés  $\varphi_x$ . Nous observons que pour les  $\varphi_x$  (M K) le paramètre  $b$  est nettement plus grand que dans les hydroxydes et dans les  $\varphi_x$  (M Na). Nous avons vérifié que cet allongement se manifeste par une déformation des octaèdres  $\Omega_1$ .

Au niveau de la couche tétraédrique (voir fig. 10) on peut montrer qu'il y a compression

du polyèdre de coordination du potassium, les distances du potassium aux six atomes d'oxygène les plus proches étant plus courtes que la distance généralement acceptée. Par ailleurs on remarque (fig. 2) que le paramètre  $b$  d'un  $\varphi_x$  est la somme d'une arête  $\text{O}_{\text{III}}\text{O}_{\text{III}}$  incompressible du tétraèdre  $\text{MoO}_4$  et de l'arête  $\text{O}_{\text{III}}\text{O}_{\text{III}}$  (3.73 Å, fig. 10) du polyèdre de coordination du potassium. La valeur du paramètre  $b$  du  $\varphi_x$  (Mg K) apparaît alors comme un compromis entre les possibilités de compression du polyèdre de coordination du potassium et celles d'étirement des octaèdres  $\Omega_1$ .

Si l'on admet qu'il y a une difficulté de greffage dans la direction  $Oy$ , on peut poser en hypothèse que l'existence des lacunes dans les  $\varphi_x$  (Mg K) est la condition permettant la coïncidence des paramètres des deux sous-ensembles.

En d'autres termes l'existence de lacunes donne une élasticité à l'un ou aux deux sous-ensembles structuraux permettant ainsi leur adaptation réciproque. L'existence de lacunes en magnésium en nombre important va donner à la couche octaédrique la possibilité de s'étirer et permettre ainsi la greffage d'une couche tétraédrique stoechiométrique. Par contre, lorsque les conditions de préparation impliquent un contenu en magnésium élevé (donc une faible valeur du paramètre  $b$ ) le greffage des deux sous-ensembles n'est possible que s'il y a possibilité d'une contraction de la couche tétraédrique au moyen de lacunes (Mo, O, K).

La validité de notre hypothèse implique que les écarts à la stoechiométrie soient d'autant plus grands que le rayon du cation divalent est plus petit et celui du monovalent plus grand. C'est exactement ce que nous observons: parmi les différents couples (MA) testés, le couple (Mg K) est celui qui donne les plus fortes variations de paramètres et donc les plus grands écarts à la stoechiométrie.

### Conclusion

Les caractéristiques principales du phénomène de non-stoechiométrie mis en

TABLEAU V

PARAMÈTRES CRISTALLINS DE 5 ÉCHANTILLONS  $\varphi_x$  (MA)  
ET DES HYDROXYDES  $\text{Co}(\text{OH})_2$  ET  $\text{Mg}(\text{OH})_2$

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$d_{001}$ (Å)
$\varphi_x$ (Co K)	9.58	6.50	7.05
$\varphi_x$ (Co Na)	9.42	6.34	6.88
$\text{Co}(\text{OH})_2$	11.05	6.38	
$\varphi_x$ (Zn K)	9.61	6.50	7.08
$\varphi_x$ (Zn Na)	9.45	6.34	6.89
$\varphi_x$ (Mg K)	9.55	6.46	7.10
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	10.81	6.24	

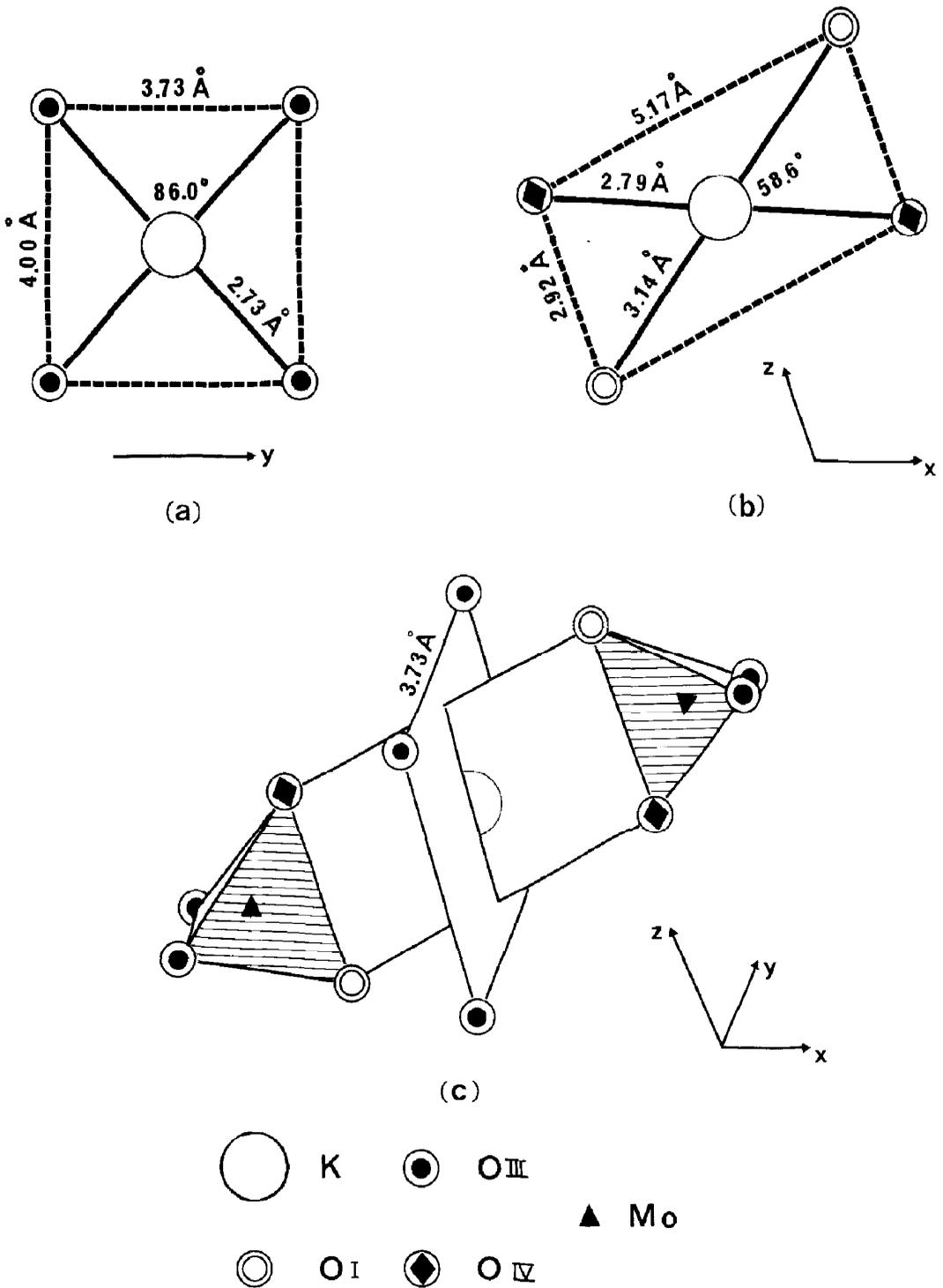


FIG. 10. Polyèdre de coordination d'un atome de potassium dans un  $\varphi_x(\text{Co K})$ . (a) Coordination de l'atome de potassium avec les quatre oxygènes  $\text{O}_{\text{II}}$  situés dans un plan parallèle à  $\text{Oy}$ . (b) Coordination de l'atome de potassium avec deux oxygènes  $\text{O}_{\text{IV}}$  et deux oxygènes  $\text{O}_{\text{I}}$  situés dans le plan  $(xOz)$ . (c) Ensemble du polyèdre de coordination.

évidence dans cette étude sont au nombre de trois.

(1) Des lacunes peuvent apparaître pour l'ensemble des atomes normalement présents dans la maille, les plus nombreuses étant celles des cations de la couche octaédrique. Elles peuvent atteindre un atome sur quatre.

Lorsque les conditions de préparation imposent un contenu élevé en cation divalent dans la couche octaédrique, il y a apparition de lacunes regroupées dans la couche tétraédrique. Chacun des "clusters" ainsi constitué est formé d'une lacune de molybdène, une d'oxygène et une de potassium. Ces "clusters" se regroupent eux-mêmes par paire autour d'un octaèdre contenant un cation divalent en position interstitielle.

(2) D'importants écarts à la stoechiométrie peuvent exister sans changement de structure, entraînant seulement des déformations de la maille.

(3) Les lacunes cationiques sont essentiellement compensées par un apport de protons ce qui permet la substitution de liaisons

hydrogène à des interactions cation-oxygène. Les liaisons hydrogène étant peu directives on explique ainsi la conservation de la structure et l'ampleur des déformations possibles de la maille élémentaire.

### Remerciements

Les auteurs remercient Monsieur le Professeur Pinta qui a bien voulu nous accueillir dans son laboratoire pour les analyses en spectrométrie, Mademoiselle Josiane Confais pour le calcul des équations de régression, Madame Madeleine Bonnet pour sa contribution aux études thermogravimétriques et enfin Madame Edith Copin pour son assistance technique en ce qui concerne la préparation des échantillons et l'étude de ces derniers en diffraction des rayons X.

### Bibliographie

1. H. PEZERAT, Thèse Paris (1967).
2. H. PEZERAT, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **90**, 549-557 (1967).